

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **05186559 A**(43) Date of publication of application: **27.07.93**

(51) Int. Cl.

C08G 18/66
C08J 9/02
C08L 75/04
///(C08G 18/66 , C08G101:00)
C08L 75:04

(21) Application number: **03340744**(22) Date of filing: **24.12.91**(71) Applicant: **mitsui toatsu chem inc**

(72) Inventor: **KITA MITSUGI**
EZAKI SEIJI
SASAKI MASAHIRO
UCHIDA YUJI

(54) **RIGID POLYURETHANE FOAM**

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a rigid polyurethane foam excellent in dimensional stability and adhesion without using a legally regulated blowing agent trichlorofluoromethane, a substitutive blowing agent 1,1-dichloro-1-fluoroethane, monochlorodifluoromethane or the like.

CONSTITUTION: A polyol of a hydroxyl value of 300-450mgKOH/g prepared by using as an initiator a mixture comprising 40-70 pts. wt. pentaerythritol, 10-50

pts.wt. triethanol-amine and at most 40 pts. wt. glycerol and obtained by effecting the addition reaction of this mixture with an alkylene oxide is used as the polyol component. The blowing agent substantially consists of water used in an amount of 4.0-8.0 pts.wt. per 100 pts.wt. polyol. Thus, a product having a density nearly equal to that of a rigid polyurethane foam prepared from a conventional formulation containing R-11 and excellent in dimensional stability and adhesion can be obtained.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-186559

(43)公開日 平成5年(1993)7月27日

(51)IntCl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 G 18/66	NET	8620-4J		
C 0 8 J 9/02	CFE	8927-4F		
C 0 8 L 75/04		8620-4J		
// (C 0 8 G 18/66 101:00)				

審査請求 未請求 請求項の数3(全 9 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平3-340744

(22)出願日 平成3年(1991)12月24日

(71)出願人 000003126

三井東圧化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72)発明者 北 貢

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内

(72)発明者 江崎 整二

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内

(72)発明者 佐々木 正弘

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内

(74)代理人 弁理士 最上 正太郎

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 硬質ポリウレタンフォーム

(57)【要約】

【目的】 規制発泡剤トリクロロフルオロメタン、代替発泡剤1, 1-ジクロロ-1-フルオロエタン及びモノクロロジフルオロメタン等を使用せず、寸法安定性及び接着性に優れた硬質ポリウレタンフォームを得る。

【構成】 ポリオールの開始剤がペンタエリスリトール40~70重量部、トリエタノールアミン10~50重量部、グリセリン40重量部以下であり、この混合物にアルキレンオキシドを付加してなる水酸基価300~450mg KOH/gのポリオールであって、発泡剤が実質的に水単独であり、該ポリオール100重量部当り、水4.0~8.0重量部使用する。

【効果】 R-11を使用する従来処方による硬質ポリウレタンフォームとほぼ同等の密度で、寸法安定性及び接着性に優れた製品を得ることができた。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機ポリイソシアナート、ポリオール、発泡剤、触媒、整泡剤及びその他の助剤から硬質ポリウレタンフォームを製造する方法に於て、ポリオールの開始剤がペンタエリスリトール40～70重量部、トリエタノールアミン10～50重量部、グリセリン40重量部以下であり、この混合物にアルキレンオキシドを付加してなる水酸基価300～450mg KOH/gのポリオールであって、発泡剤が実質的に水単独であり、該ポリオール100重量部当り、水4.0～8.0重量部使用することを特徴とする硬質ポリウレタンフォーム。

【請求項2】 ポリオールの開始剤がペンタエリスリトール50～70重量部、トリエタノールアミン20～40重量部、グリセリン10～30重量部であることを特徴とする請求項1記載の硬質ポリウレタンフォーム。

【請求項3】 発泡剤が実質的に水単独であり、その使用量がポリオール100重量部当り、5.0～7.0重量部使用することを特徴とする請求項1記載の硬質ポリウレタンフォーム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は硬質ポリウレタンフォームに関する。詳しくは、フォーム物性を特に損なわない、寸法安定性及び接着性に優れた硬質ポリウレタンフォームに関し、冷蔵庫、冷凍庫、断熱パネル、船舶又は車両等の断熱材ないしは断熱構造材等として広範囲の利用が期待されるものである。

【0002】

【従来の技術】硬質ポリウレタンフォームは断熱特性、低温寸法安定性及び施工性が優れているため、冷蔵庫、冷凍倉庫、建築材料等の断熱材として、広範囲に使用されている。これは、硬質ポリウレタンフォームを製造する際、発泡剤として充填性及び断熱特性の優れたトリクロロフルオロメタン（以下 R-11と記す）を使用し、且つ又、ポリオール100重量部（以下、部は重量部を示す）当り、R-11が30部以上使用されていることが大きな理由である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】近年、地球のオゾン層保護のため、クロロフルオロカーボン類の規制が実施されている。この規制対象には、今まで硬質ポリウレタンフォームの発泡剤として用いられていたR-11も含まれている。一般的な断熱材には、R-11がフォーム中に通常7～14重量%含まれており、このR-11の含有量を削減する発泡技術（以下 R-11の削減処方と記す）又はR-11に代わる硬質ポリウレタンフォーム用発泡剤の開発が急務となり、2, 2-ジクロロ-1, 1, 1-トリフルオロエタン（以下、R-123と記す。）、1, 1-ジクロロ-1-フルオロエタン（以下、R-141bと記す。）、モノクロロジフルオロメ

タン（以下、R-22と記す。）及び1-クロロ-1, 1-ジフルオロエタン（以下、R-142bと記す。）等が代替発泡剤の候補と考えられている。

【0004】しかしながら、R-11の削減処方の場合、従来処方の硬質ポリウレタンフォームと比較して、寸法安定性、特に常温寸法安定性が悪化し、R-123またはR-141bを用いた処方の場合、発泡効率の低下、寸法安定性特に低温寸法安定性が悪化し、R-22またはR-142bを用いた処方の場合、寸法安定性が悪化し、いずれも満足する硬質ポリウレタンフォームが得られないことがわかった。特にR-22またはR-142bは、0℃以下の沸点を有するため、取扱が難しく、実用的でない。

【0005】R-11を使用しない発泡剤の提案として、例えば発泡剤として1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロブタンを使用する特開平2-29440が、発泡剤として難溶性または不溶性のフッ素化合物を使用する特開平2-86635が、発泡剤としてクロロプロパンを使用する特開平2-279740が、発泡剤として水素原子の一部または全部をフッ素化合物で置き換えた炭化水素を使用する特開平3-746が、シクロペンタンまたはシクロペンタンとシクロヘキサンの混合物を使用する特開平1-152160が、発泡剤が-51～-1℃の沸点を有する少なくとも1種類のハロカーボン化合物を含み、及び0℃以上の沸点を有する有機化合物を実質的に含まない発泡剤を使用する特開平3-7738等が挙げられるが、いずれも水以外の発泡剤を補助発泡剤として使用するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の問題点を解決するために鋭意検討した結果、硬質ポリウレタンフォームの製造に当たって、ポリオールの開始剤がペンタエリスリトール40～70部、トリエタノールアミン10～50部、グリセリン40部以下であり、この混合物にアルキレンオキシドを付加してなる水酸基価300～450mg KOH/gのポリオールであって、発泡剤が実質的に水単独であり、ポリオール100部当り、水4.0～8.0部使用することにより、R-11またはR-11代替発泡剤を実質的に使用せず、従来のR-11処方と同等のフォーム密度で、寸法安定性及び接着性の優れた硬質ポリウレタンフォームが得られることを見出し本発明に到達した。

【0007】すなわち本発明は、有機ポリイソシアナート、ポリオール、発泡剤、触媒、整泡剤及びその他の助剤から硬質ポリウレタンフォームを製造する方法に於て、ポリオールの開始剤がペンタエリスリトール40～70部、トリエタノールアミン10～50部、グリセリン40部以下であり、この混合物にアルキレンオキシドを付加してなる水酸基価300～450mg KOH/gのポリオールであって、発泡剤が実質的に水単独であ

り、ポリオール100部当り、水4.0~8.0部使用することを特徴とする硬質ポリウレタンフォームである。

【0008】ポリオールの開始剤として、ペンタエリスリトールが40部未満であると、寸法安定性が悪化し、70部を越えると、接着性が悪化し、またレジンの粘度が高くなり、共に実用的でない。ポリオールの開始剤として、トリエタノールアミンが10部未満であると、反応性が遅くなり、また荒いセルを形成し、50部を越えると反応性が速くなり、また寸法安定性が悪化し、共に実用的でない。ポリオールの開始剤として、グリセリンが40部を越えると、寸法安定性が悪化し、また荒いセルを形成し、実用的でない。ポリオールの水酸基価が、300mg KOH/g未満であると、寸法安定性が著しく悪化し、また荒いセルを形成し、450mg KOH/gを越えると、接着性が悪化し、共に実用的でない。発泡剤としての水が、ポリオール100部当り、4.0部未満であると、フォーム密度が高くなりすぎ、8.0部を越えると寸法安定性及び接着性が悪化し、共に実用的でない。

【0009】有機ポリイソシアナートとしては、公知のものがすべて使用できるが、最も一般的なものはトルエンジイソシアナート(TDI)及びジフェニルメタンジイソシアナート(MDI)である。TDIは、異性体の混合物すなわち2,4-体100%品、2,4-体/2,6-体=80/20, 65/35(それぞれ重量比)等のものはもちろん、商品名三井コスモネートTRC、武田薬品のタケネート4040等として知られる多官能性のタールを含有するいわゆる粗TDIも使用できる。また、MDIとしては、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナートを主成分とする純品のほかに、3核体以上の多核体を含有する三井コスモネートM-200、武田薬品のミリオネートMR等のいわゆるポリメリックMDIが使用できる。これらのうちMDI、特に3核体以上の多核体を含有する三井コスモネートM-200のいわゆるポリメリックMDIが好適に使用できる。

【0010】有機ポリイソシアナートと後述のレジン液

中の活性水素の NCO/H (活性水素)=0.70~5.00(当量比)が特に好適である。触媒としては、例えばトリメチルアミノエチルピペラジン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、N-メチルモルフォリン、N-エチルモルフォリン、トリエチレンジアミン、テトラメチルヘキサメチレンジアミン等のアミン系ウレタン化触媒が使用できる。これらの触媒は、単独で、又は混合して用いることができ、その使用量は活性水素を持つ化合物100部に対して0.0001~10.0部が適当である。

【0011】整泡剤としては、従来公知の有機珪素界面活性剤が用いられる。例えば、日本ユニカー(株)製のL-5420、L-5340、SZ-1645、SZ-1627等、信越化学工業(株)製のF-343、F-347、F-350S、F-345、F-348等が適当である。これら整泡剤の使用量は、活性水素を持つ化合物と有機ポリイソシアナートの総和100部に対して0.1~10部である。その他難燃剤、可塑剤、安定剤、着色剤等を必要に応じ添加することができる。

【0012】本発明を実施するには、ポリオール、水、触媒及び整泡剤の所定量を混合してレジン液とする。レジン液と有機ポリイソシアナートとを一定の比率で高速混合する。得られた硬質ポリウレタンフォーム原液を空隙又は型に注入する。この際、有機ポリイソシアナートとレジン液の活性水素との当量比(NCO/H)が0.7:1から5:1となるように有機ポリイソシアナートとレジン液との液比を調節する。

【0013】

【実施例】以下に実施例を挙げて、本発明を具体的に説明する。

コスモネートM-200:三井東圧化学株式会社製品
ポリメリックMDI NCO 31.3%
ポリオールA-M:表1, 2に表示した開始剤の混合液にプロピレンオシドを付加して、水酸基価400mg KOH/gのポリオールA~Mを得た。

【0014】

【表1】

10

20

30

実施例に使用したポリオール

	ポリオール						
	-A	-B	-C	-D	-E	-F	-G
ペンタエリスリトール	40	40	50	70	70	50	60
グリセリン	10	40	0	0	20	40	20
トリエタノールアミン	50	20	50	30	10	10	20
粘度 (CPS/25 C)	700	700	750	1150	1150	760	900

【表 2】

比較例に使用したポリオール

	ポリオール					
	-H	-I	-J	-K	-L	-M
ペンタエリスリトール	35	75	70	45	35	35
グリセリン	10	0	25	45	30	40
トリエタノールアミン	55	25	5	10	35	25
粘度 (CPS/25 C)	650	1250	1150	740	650	650

ポリオールN～T：ペンタエリスリトール60部、グリセリン20部、トリエタノールアミン20部の混合液に表3に表示したアルキレンオキシドを付加してポリオールN～Tを得た。

【0015】

【表 3】

実施例及び比較例に使用したポリオール

	ポリオール					
	-N	-P	-Q	-R	-S	-T
P0/E0比率(重量%)	100	100	100	50/50	100	100
水酸基価(mgKOH/g)	300	350	450	400	280	470
粘度 (CPS/25 C)	550	700	1150	700	600	1300

(注) ポリオール-N~ポリオール-Rは実施例に使用されたポリオール。ポリオール-Sとポリオール-Tは比較例に使用されたポリオール。P Oはプロピレンオキシド, E Oはエチレンオキシドを示す。

整泡剤: 日本ユニカー (株) 製品 L-5420 (シリコン系)

触媒: 花王 (株) 製品 カオライザーNo. 8 (アミン系)

【0016】実施例1~14

表4, 6, 7に表示したポリオール、水、整泡剤 (L-5420)、触媒 (カオライザーNo.8) を所定量作り、これに所定量の有機ポリイソシアナート (コスモネート M-200) を加え、8秒間高速混合し、直ちにフリー

発泡用ボックス (サイズ: 200×200×200mm の木箱) に注入し発泡させた。注入後15分で取り出し、硬質ポリウレタンフォームを得た。また、予め40℃に調整したアルミ製縦型パネル (サイズ: 400×400×30mm) 内側に金属板 (サイズ: 100×100×100mm、厚み0.2mm) を貼り、発泡原液を注入し、接着性テストを行った。得られた硬質ポリウレタンフォームの諸特性値を表4, 6, 7に示す。

【0017】比較例1~6

実施例と同様の操作で、表5, 6, 7に表示した処方硬質ポリウレタンフォームを得た。得られた硬質ポリウレタンフォームの諸特性値を表5, 6, 7に示す。

【表4】

実施例 1 ~ 7

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
ウレタン M-200	195	195	195	195	195	195	195
ポリオール-A	100						
ポリオール-B		100					
ポリオール-C			100				
ポリオール-D				100			
ポリオール-E					100		
ポリオール-F						100	
ポリオール-G							100
水	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5
整泡剤	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
触媒	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
反応性 ;							
クリタイム, 秒	8	10	8	8	11	11	11
ゲルタイム, 秒	37	49	37	45	52	52	50
フルー発泡密度 (Kg/m ³)	24.7	24.9	24.9	24.6	25.0	25.0	25.0
寸法安定性 (%) *1)	-0.2	-0.3	-0.2	-0.2	-0.4	-0.4	-0.4
接着性 *2)	○	○	○	○	○	○	○
セル径(mm)	0.29	0.30	0.28	0.28	0.30	0.30	0.30

(注) *1) 寸法安定性の評価: -30℃の低温槽に
48時間静置後の体積変化率

*2) 接着性の評価: ○印は良好、×印は不良(剥離)
【表5】

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
コスモネート M-200	195	195	195	195	195	195
ポリオール-H	100					
ポリオール-I		100				
ポリオール-J			100			
ポリオール-K				100		
ポリオール-L					100	
ポリオール-M						100
水	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5
整泡剤	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
触媒	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
反応性；						
クリタイム, 秒	6	8	13	11	8	9
ゲルタイム, 秒	40	47	70	55	45	46
7リ-発泡密度 (kg/m ³)	24.6	25.0	25.5	24.9	24.9	25.0
寸法安定性 (%) *1)	-1.5	-0.2	-0.2	-1.2	-1.8	-2.0
接着性 *2)	○	×	○	○	○	○
セル径(mm)	0.28	0.31	0.50	0.45	0.30	0.30

(注) *1) 寸法安定性の評価：-30℃の低温槽に
48時間静置後の体積変化率

*2) 接着性の評価：○印は良好、×印は不良（剥離）
【表6】

実施例8～11及び比較例7～8

	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	比較例7	比較例8
フモネート M-200	169	182	209	195	164	214
ポリオール-N	100					
ポリオール-P		100				
ポリオール-Q			100			
ポリオール-R				100		
ポリオール-S					100	
ポリオール-T						100
水	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5
整泡剤	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
触媒	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
反応性；						
クリムタイム, 秒	12	12	11	10	14	8
ゲルタイム, 秒	55	52	47	46	65	38
フル発泡密度 (Kg/m ³)	25.4	25.2	24.8	24.5	26.5	24.0
寸法安定性 (%) *1)	-0.6	-0.4	-0.3	-0.1	-2.5	-0.1
接着性 *2)	○	○	○	○	○	×
セル径(mm)	0.32	0.30	0.30	0.25	0.45	0.30

(注) *1) 寸法安定性の評価：-30℃の低温槽に
48時間静置後の体積変化率

*2) 接着性の評価：○印は良好、×印は不良（剥離）
【表7】

実施例12～14及び比較例9～10

	実施例12	実施例13	実施例14	比較例9	比較例10
コスモネート M-200	171	204	236	168	241
ポリオール-G	100	100	100	100	100
水	4.0	6.0	8.0	3.8	8.3
泡剤	2.3	2.1	1.5	2.2	1.7
触媒	1.8	2.0	2.2	1.7	2.5
反応性； クリ-ムタイム, 秒	11	11	8	13	7
ゲルタイム, 秒	50	50	49	53	47
フル-発泡密度 (Kg/m ³)	30.3	25.0	21.0	32.2	20.8
寸法安定性 (%) ±1)	-0.2	-0.4	-0.8	-0.2	-2.1
接着性 ±2)	○	○	○	○	×
セル径(mm)	0.27	0.30	0.31	0.26	0.40

(注) *1) 寸法安定性の評価：-30℃の低温槽に48時間静置後の体積変化率

*2) 接着性の評価：○印は良好、×印は不良（剥離）
表4～7にみる通り、実施例に比して、比較例は寸法安定性が著しく劣っている。寸法安定性が劣らない例（比較例2, 3, 8及び9）では接着性が劣るとか、反応性が劣る。

【0018】

【発明の効果】R-11の削減処方又は代替発泡剤R-123、R-141b、R-22またはR-142bを*

*用いた処方より得られた硬質ポリウレタンフォームは、
30 従来のR-11を多量使用する処方より得られた硬質ポリウレタンフォームと比較して、硬質ポリウレタンフォームの寸法安定性が著しく劣っていた。しかし、本発明により、従来のR-11を多量使用した処方から得られる硬質ポリウレタンフォームと比較し、他の硬質ポリウレタンフォーム物性を特に損なうことなく、従来の技術より得られた密度とほぼ同等で、寸法安定性及び接着性に優れた硬質ポリウレタンフォームが得られた。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C08L 75:04

(72)発明者 内田 雄二

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内